

*О.Л. Автомеенко, С.В. Радьков, Л.Д. Божко, к.б.н.
РУП «Институт мясо-молочной промышленности»*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В КОПЧЕНОЙ РЫБЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ВЭЖХ

В статье приведены данные по содержанию бенз(а)пирена в копченой рыбе промышленного производства. Проведенные исследования показали, что содержание бенз(а)пирена в представленных образцах копченой рыбы не превышает ПДК (0,005 мг/кг) за исключением одного образца шпрот. Превышение ПДК, по всей вероятности, связано с несовершенством или нарушением процесса копчения.

Необходимо дальнейшее проведение исследований, направленных на разработку технологий копчения, позволяющих получать безопасные для здоровья человека пищевые продукты.

Введение. Повышение качества и безопасности выпускаемой продукции – одна из важнейших задач, стоящих перед пищевой промышленностью.

С позиций гигиены питания продукты должны обладать соответствующими для конкретного вида органолептическими свойствами, питательной ценностью и соответствовать всем показателям безопасности: остаточному содержанию пестицидов, тяжелых металлов, антибиотиков, нитрозаминов, а также бенз(а)пирена в копченых продуктах.

Бенз(а)пирен (3,4-бензпирен) относится к классу полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) и является наиболее активным канцерогеном среди представителей данной группы соединений, образующихся, как правило, при термическом воздействии на пищевые продукты.

ПАУ образуются в природе и попадают в объекты пищевых цепей прежде всего как результат сжигания при низких температурах углеводородного сырья, древесины, полимеров, пищи и др. Развитие неконтролируемых процессов неполного окисления приводит к тому, что в копченых продуктах содержание бенз(а)пирена может превышать безопасные нормы. В частности, ПАУ образуются при пиролизе жира, капающего на древесный уголь и попадающего в продукт с дымом при копчении [1,2].

По данным НИИ онкологии им. Н.Н. Петрова (Санкт-Петербург), концентрация бенз(а)пирена в коптильном дыме в зависимости от вида используемой древесины и, способа и условий пиролиза опилок может достигать $0,007 \text{ мг/м}^3$. В настоящее время в ряде стран в законодательном порядке введено ограничение содержания канцерогенных соединений в копченых продуктах. Например, в Германии содержание ПАУ в съедобной части копченых изделий не должно превышать $0,001 \text{ мг/кг}$ по бенз(а)пирену и $0,003 \text{ мг/кг}$ по N-нитрозодиметил-амину [3].

Учитывая высокую токсичность бенз(а)пирена, действующим СанПиН 11 63 РБ установлены предельно допустимые его концентрации (ПДК): в мяскокопченостях и колбасных изделиях – $0,001 \text{ мг/кг}$; в рыбокопченостях – $0,005 \text{ мг/кг}$; в зерне продовольственном – $0,001 \text{ мг/кг}$; в продуктах для детского питания – не допускается ($< 0,0002 \text{ мг/кг}$, контроль по сырью) [4].

Применительно к канцерогенной оценке изделий горячего копчения имеющиеся сведения достаточно противоречивы, поскольку по одним литературным источникам содержание бенз(а)пирена в продуктах горячего копчения на порядок выше по сравнению с изделиями холодного копчения, а по другим сведениям его концентрация в различных копченых продуктах находится на одном уровне [5,6].

Выполнение измерений массовой доли бенз(а)пирена в продуктах копчения осуществляется методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора, обеспечивающего интервал длин волн возбуждения $270\text{--}360 \text{ нм}$ и регистрации $390\text{--}450 \text{ нм}$.

Цель наших исследований – оценка содержания бенз(а)пирена в рыбе холодного и горячего копчения промышленной выработки.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являлись: рыба горячего и холодного копчения (скумбрия, сельдь, мойва, килька), рыбные консервы – шпроты в масле натурального копчения. Содержание массовой доли бенз(а)пирена в исследуемых образцах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [7].

При выполнении данного метода использовалась хроматографическая колонка, заполненная обращено-фазным сорбентом (Кромасил С18). Сущность метода заключается в щелочном гидролизе пробы (спиртовой раствор едкого натрия) с образованием глицерина, солей жирных кислот

и неомыляемой фракции липидов, содержащей бенз(а)пирен; экстракции гексаном бенз(а)пирена вместе с неомыляемой частью липидов; очистке экстракта (раствором N,N-диметилформамида); реэкстракции бенз(а)пирена в гексан; концентрировании и определении массовой концентрации бенз(а)пирена методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием (при длине волны возбуждения – 292 нм, волне регистрации – 405 нм). Подвижная фаза: смесь ацетонитрил-вода (8:2), скорость подачи подвижной фазы – 200 мм³/мин, объем вводимой пробы – 10 мкл.

Идентификация пика бенз(а)пирена производилась по совпадению времени удерживания определяемого пика со временем удерживания пика бенз(а)пирена в концентрате градуировочного раствора. Концентрацию бенз(а)пирена в исследуемом растворе определяли с помощью программного обеспечения «МультиХром для Windows» по заложенной в метод градуировочной зависимости. Диапазон измерения составляет от 0,0005 мг/кг (0,5 мкг/кг) до 1,0 мг/кг (10 мкг/кг).

Результаты и их обсуждение. Проведенные исследования показали, что содержание бенз(а)пирена в представленных образцах копченой рыбы не превышает ПДК (0,005 мг/кг) за исключением одного образца шпрот (рис. 2 б).

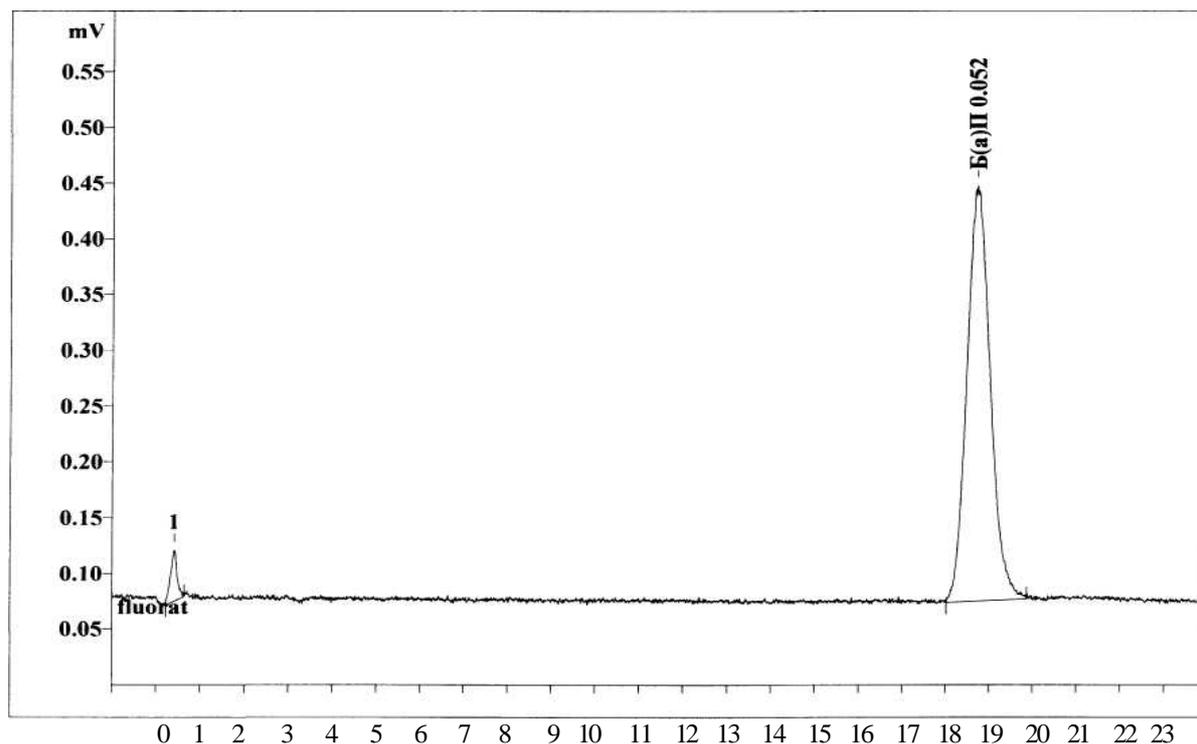


Рисунок 1 – Хроматограмма стандартного раствора бенз(а)пирена с концентрацией 0,05мкг/см³

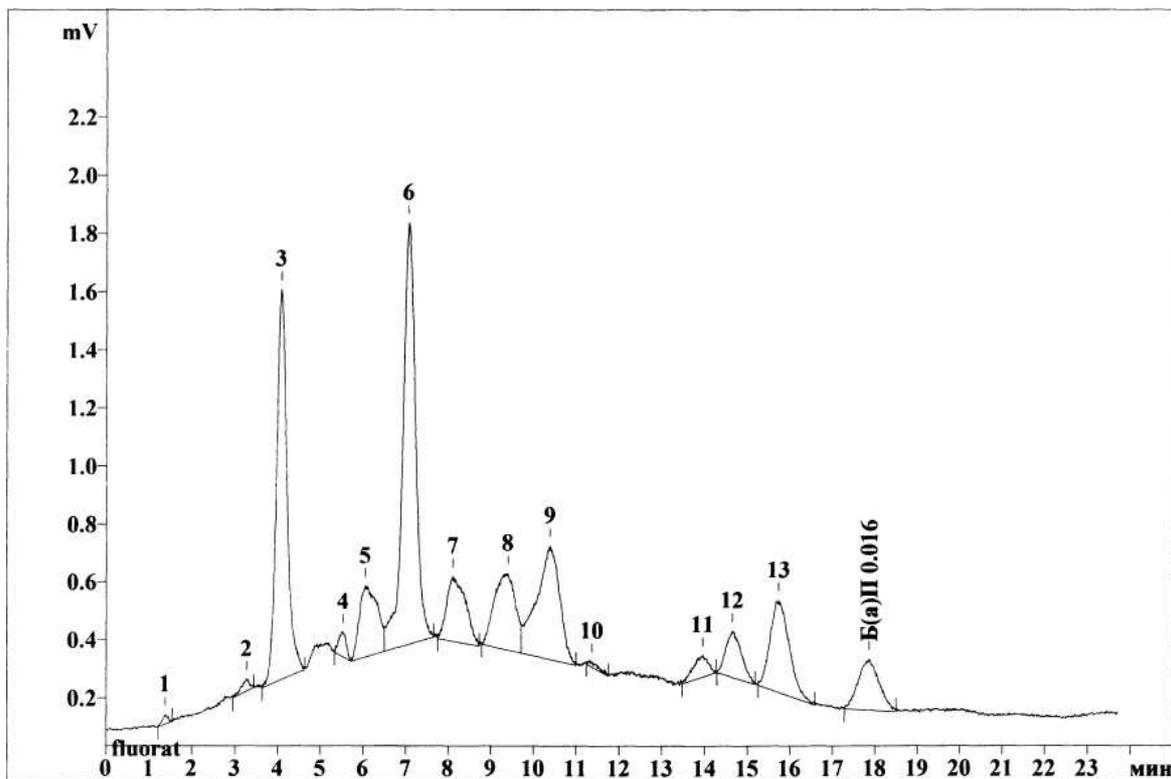


Рисунок 2а – Хроматограмма пробы шпрот (с содержанием бенз(а)пирена)

Примечание: полученный результат является предварительным, который при подстановке в формулу расчета массовой доли бенз(а)пирена имеет конечный вид 0,0045 мг/кг, что составляет 80% ПДК

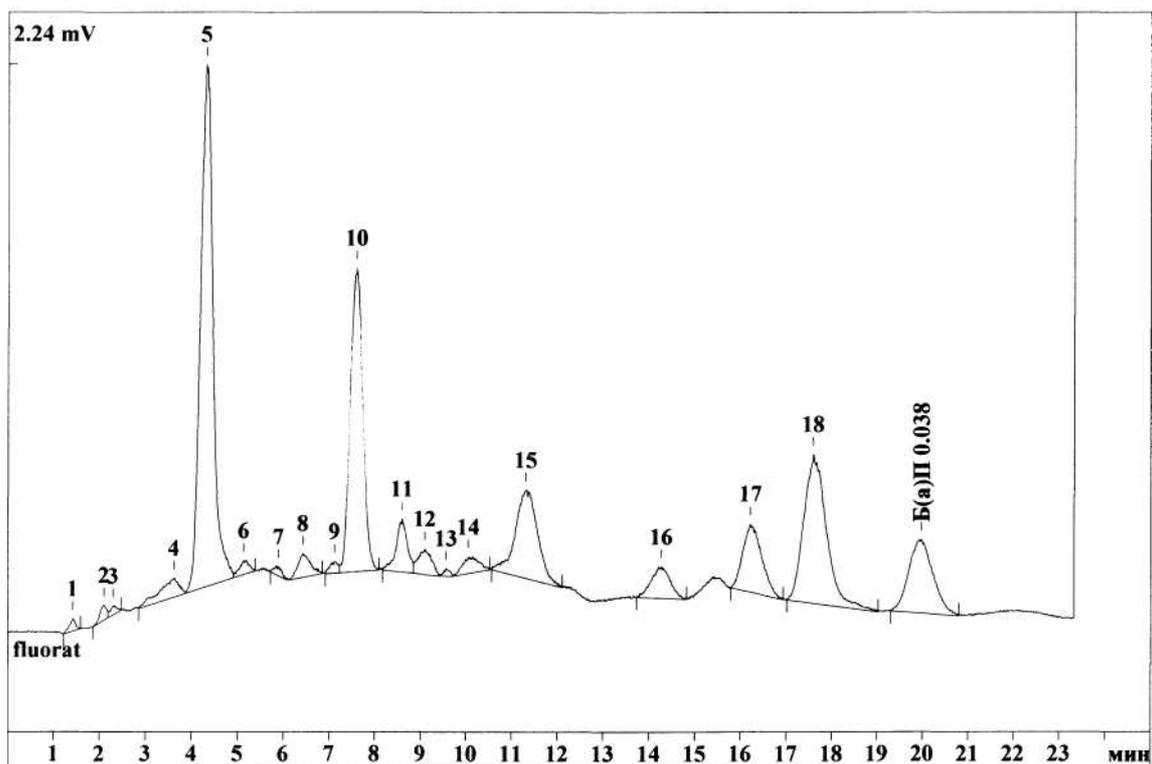


Рисунок 2б – Хроматограмма пробы шпрот с содержанием бенз(а)пирена 0,01 мг/кг, что превышает ПДК в 2 раза.

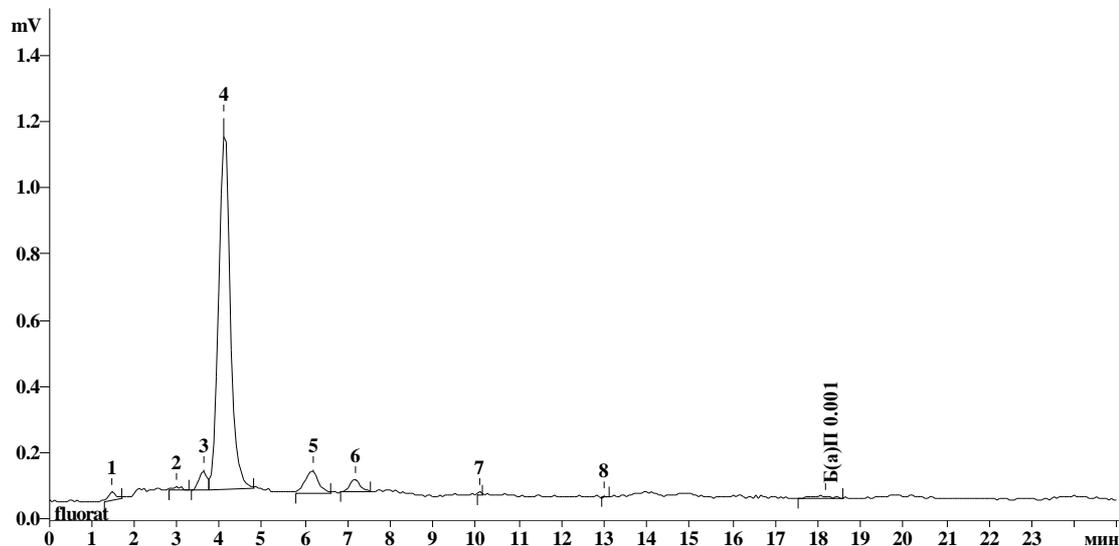


Рисунок 3б – Хроматограмма образца скумбрии холодного копчения с содержанием бенз(а)пирена 0,0002 мг/кг рыбы

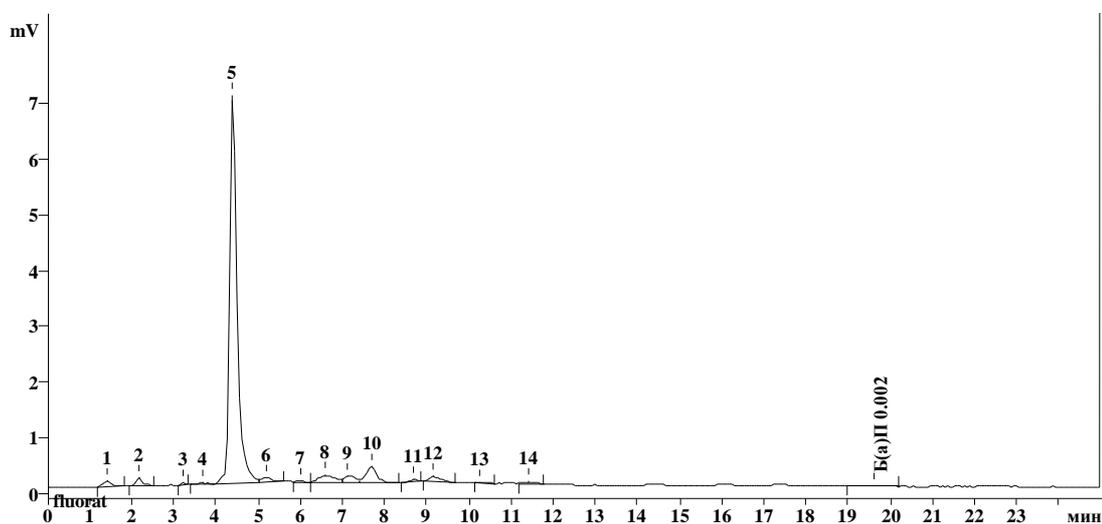


Рисунок 3в – Хроматограмма образца скумбрии горячего копчения с содержанием бенз(а)пирена 0,0005 мг/кг рыбы

На рис. 1 представлена хроматограмма стандартного раствора бенз(а)пирена с концентрацией 0,05 мкг/см³.

Согласно хроматограмме 2а, содержание бенз(а)пирена в образце составляет 0,016 мкг/см³. Полученный результат является предварительным, при подстановке в формулу расчета массовой доли бенз(а)пирена получим 0,0045 мг/кг, что составляет 80% ПДК.

На рисунке 2б представлена хроматограмма с содержанием бенз(а)пирена в образце – 0,038 мкг/см³, что составляет при пересчете 0,01 мг/кг продукта. Данная концентрация бенз(а)пирена превышает ПДК в 2 раза.

При сравнении анализируемых данных с имеющимися литературными источниками следует подчеркнуть, что мы не подтвердили сведения о значительном (как правило на порядок) превосходстве содержания бенз(а)пирена в изделиях горячего копчения по сравнению с холодным. На рисунке 3б представлена хроматограмма образца скумбрии холодного копчения с содержанием бенз(а)пирена $0,001 \text{ мкг/см}^3$, что составляет $0,0002 \text{ мг/кг}$ рыбы. Содержание бенз(а)пирена в скумбрии горячего копчения представлено на хроматограмме 3в и составляет в пересчете $0,0005 \text{ мг/кг}$. В обоих случаях содержание бенз(а)пирена в образцах не превышает ПДК.

Как следует из приведенных хроматограмм, содержание бенз(а)пирена в отдельных копченых продуктах может превышать ПДК, что связано с несовершенством или нарушением процесса копчения.

Заключение. Исследования показали, необходимо дальнейшее проведение исследований, направленных на разработку технологий копчения, позволяющих получать безопасные для здоровья человека пищевые продукты.

Литература

1. Пищевая химия / А.П. Нечаев [и др.]. – Под ред. А.П. Нечаева. – СПб.: 2007. – С. 515–517.
2. Безопасность продовольственного сырья и пищевых продуктов: учеб. пособие / И.А. Рогов [и др.]. – Новосибирск, 2007. – С. 119–120.
3. Мезенова, О.Я. Производство копченых пищевых продуктов / О.Я. Мезенова, И.Н. Ким, С.А. Бредихин. – М.: Колос, 2001. – С. 17–22.
4. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Санитарные правила и нормы. СанПиН 11 63 РБ 98. – Минск, 1999. – С.57.
5. Ким И.Н., Ким Г.Н. Исследование состава ПАУ в копченой сельди // Хранение и переработка сельхозсырья. –1999. –№7– С. 55–59.
6. Ким, И.Н. Содержание и канцерогенный потенциал приоритетных полициклических ароматических углеводородов в копченой рыбе / И.Н. Ким, Г.Н.Ким // Хранение и переработка сельхозсырья. –2008. – №1.– С. 33–37.

7. Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(а)пирена. – СТБ ГОСТ Р 51650–2001. –Дата введения 11.01.2002. – 18 с.

O. Avtameenka, C. Radzkou, L. Bazhko

**INVESTIGATION OF BENZ(A)PIREN IN BLOATER
MANUFACTURED BY HPLC**

Summary

In the article indicate the results of content of benz(a)piren in bloater manufactured. Our research show that content of benz(a)piren in bloater wasn't exceed maximum permissible concentration (0,005 mg/kg). An exception was one pattern of sprat. Possible it was connected with failure to comply of smoking process.

Necessary the next investigation for development of smoking process. This allow to give safe food products for human healthy.